

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

QUELQUES ACIDES DE BRØNSTED DANS LES COORDINENCES ELEVEES DU PHOSPHORE ET DU BORE

D. Boyer^a; L. Lamandé^a; B. Garrigues Et^a; A. Munoz^a

^a ERA CNRS No. 926, Université Paul Sabatier, Toulouse Cedex

To cite this Article Boyer, D. , Lamandé, L. , Et, B. Garrigues and Munoz, A.(1983) 'QUELQUES ACIDES DE BRØNSTED DANS LES COORDINENCES ELEVEES DU PHOSPHORE ET DU BORE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 14: 3, 335 — 340

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648308073265

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648308073265>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

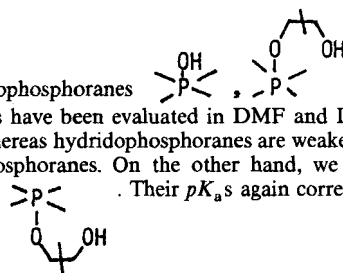
QUELQUES ACIDES DE BRÖNSTED DANS LES COORDINENCES ELEVEES DU PHOSPHORE ET DU BORE

D. BOYER, L. LAMANDÉ, B. GARRIGUES et A. MUÑOZ

ERA CNRS No. 926, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne,
31062 Toulouse Cedex

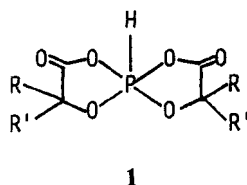
(Received September 24, 1982)

Some hydridospirophosphoranes and hydroxyspirophosphoranes bearing α -hydroxy acid ligands have been prepared. Their pK_a s have been evaluated in DMF and DMSO solution. Hydroxyphosphoranes are strong Brönsted acids whereas hydridophosphoranes are weaker. Nevertheless, they remain stronger than the related hydridophosphoranes. On the other hand, we prepared some spiroboronates similar to the hydroxyphosphoranes. Their pK_a s again correspond to strong acids.

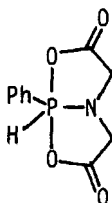


I. INTRODUCTION

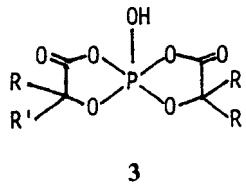
Nous avons préparé des composés porteurs d'hydrogènes mobiles à phosphore pentacoordiné (1-4) ou à bore tétracoordiné 5'.^{1,2,3,4}



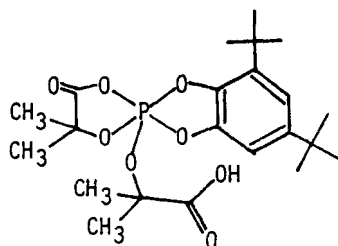
1



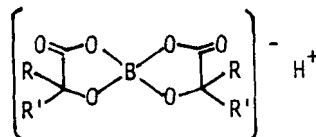
2



3



4



5'

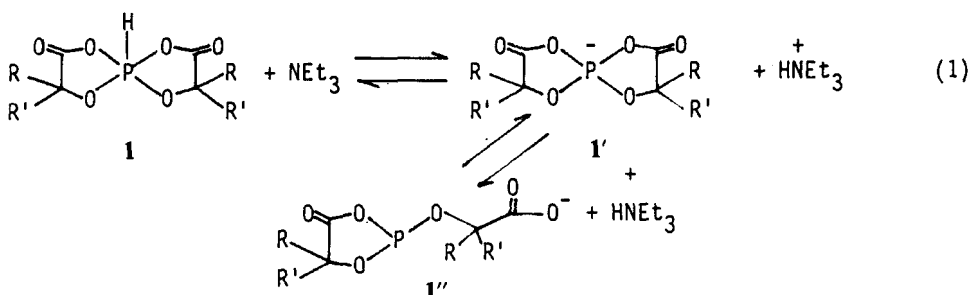
Si les spiroposphoranes homologues des composés 1, connus depuis quinze ans, ont fait l'objet de nombreuses études, les phosphoranes 3 et 4 représentent une

acquisition plus récente: l'isolement des premiers, au laboratoire remonte seulement à quatre ans.² Depuis, quelques hydroxyphosphoranes ont été préparés ailleurs.^{5,6} Quant aux composés de la famille de **4**, quelques dérivés ont été préparés depuis huit ans.^{7,8}

D'une façon générale, aucune étude systématique de l'acidité de Brønsted de ces composés n'a encore été entreprise. Or ce problème est d'une grande importance:

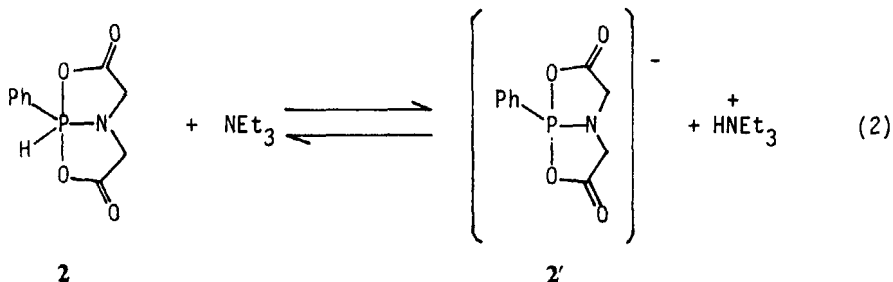
—Les hydroxyphosphoranes représentent un bon modèle de phosphoranes intermédiaires dans l'hydrolyse d'esters phosphoriques d'intérêt biologique.^{9,10} Cette réaction étant fortement influencée par l'acidité, il est essentiel d'avoir une idée précise sur la force de l'acidité de ces phosphoranes intermédiaires.¹¹ Des estimations ont été avancées à partir de calculs théoriques.^{11b} Quelques mesures de pK_a effectuées sur des hydroxyphosphoranes ont été récemment décrites.^{5,6,12}

—On sait, depuis leur découverte, que les phosphoranes tels que **1** peuvent exister en équilibre avec un phosphite tautomère. Ce phénomène a été largement étudié par RMN. Cependant, il ne représente pas la seule possibilité d'isomérisation des composés **1**. Ces derniers peuvent être considérés comme des acides de Brønsted et, à ce titre, l'équilibre de dissociation du proton P—H doit être envisagé. Cette éventualité a été moins étudiée que la tautomérie phosphite, phosphorane. Pour notre part, nous avons mis en évidence l'équilibre (1).¹³

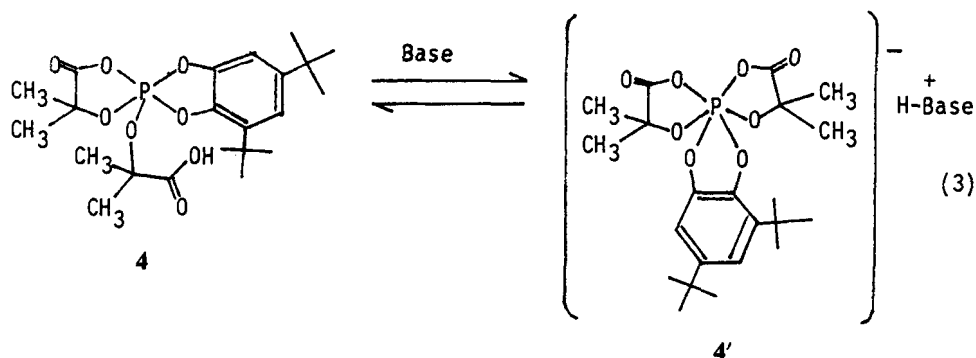


Le phosphorane bicyclique **2** ne présente pas, au regard de la RMN, l'équilibre phosphite, phosphorane. En revanche, le proton P—H est facilement arraché par la triéthylamine, le sel correspondant **2'** ayant même été isolé (schéma 2).¹⁴

Les phénomènes représentés par les schémas (1) et (2) sont peu fréquents dans le cas des phosphoranes dont la déprotonation demande généralement l'utilisation de bases fortes (hydrures ou amidures de métaux alcalins).¹⁵ Ils laissent présager d'une acidité de Brønsted relativement élevée qu'il est intéressant d'évaluer.

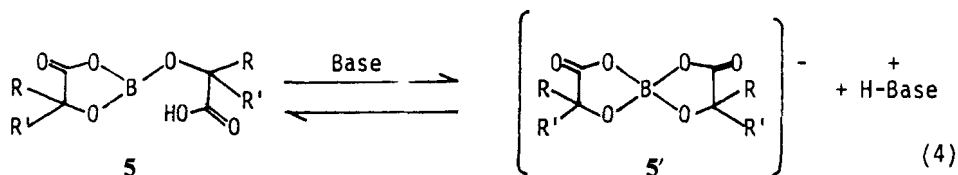


Le composé **4** est obtenu, comme ses homologues, par action de l'orthoquinone sur le phosphorane **1** ($R = R' = \text{CH}_3$). En présence de triéthylamine, ce type de dérivé se transforme en composé du phosphore hexacoordiné **4'**.^{7,8} Cependant, avec des bases plus faibles, comme le DMF ou le DMSO, l'équilibre (3) a été mis en évidence: le passage à l'hexacoordination est complet, d'après la RMN de ^{31}P , à la température ambiante en présence d'un excès de DMF ou de DMSO, ou bien à -80°C avec une quantité stoechiométrique de ces deux solvants.



Le schéma (3) est l'illustration d'un phénomène commun aux éléments B de la classification périodique (bore, silicium, germanium, étain, arsenic, antimoine...) et qui consiste, pour ces éléments, à contracter plus de liaisons qu'ils n'ont d'électrons de valence. Ainsi, le système (4) est homologue de l'équilibre (3), le phosphore et le bore étant entourés, dans les composés **4'** et **5'**, respectivement de six et de quatre atomes, soit un de plus que leur valence maximale (cinq pour le phosphore et trois pour le bore).

Les spiranes du bore analogues aux composés **5'** sont connus depuis longtemps.¹⁶ Cependant, les acides libres n'ont pas été isolés de façon univoque. Ils posent encore aujourd'hui le problème d'isomérisie exprimé par le schéma (4), le solvant jouant le rôle de la base.



Quand on les prépare par réaction de l'acide borique sur l'hydroxyacide correspondant, en solution dans le DMF, on obtient uniquement le spirane **5'**, d'après la RMN de ^{11}B , le proton étant solvato par le DMF. En revanche, la réaction de l'hydroxyacide sur BCl_3 , en solution dans le THF, conduit, dans les deux cas essayés ($R = R' = \text{CH}_3$ ou Ph), à des composés présentant l'équilibre (4). Pour l'acide benzilique ($R = R' = \text{Ph}$), l'équilibre est nettement favorable au spirane, dès la température ambiante. En ce qui concerne l'acide acétonique ($R = R' = \text{CH}_3$), c'est le borate **5** qui est prépondérant. Les proportions des deux espèces **5** et **5'** dépendent, d'ailleurs de la nature du solvant: en présence de DMF et plus encore de triéthylamine, l'équilibre est entièrement déplacé vers le spirane, alors que dans le THF la quantité de forme **5** est supérieure à ce qu'elle est dans l'acétonitrile. Dans ce

solvant, et dans le cas de l'acide acétonique, cette dernière disparaît à basse température au profit de la forme **5'**, alors qu'à haute température c'est le phénomène inverse qui se produit.

Pendant longtemps, on a rendu les spiranes tels que **5'** responsables de l'augmentation importante de l'acidité des solutions aqueuses d'acide borique en présence de molécules polyhydroxylées.¹⁷ Des travaux récents ont montré que ce phénomène devait être attribué, en fait, à des composés du bore tétracoordiné monocycliques provenant, vraisemblablement de l'hydrolyse des spiranes.¹⁸ Une bonne connaissance des composés **5**, **5'** et leur comparaison avec les composés **4**, **4'**, exige la mesure de l'acidité de tous ces dérivés.

II. ACIDITE DES COMPOSES 1-5

Les composés **1-5** étant instables dans l'eau, nous avons entrepris de les titrer directement par la triéthylamine, en solution dans le DMF et le DMSO. Les composés **1** et **2** étant oxydés par ce dernier, nous avons effectué les mesures uniquement dans le DMF. Les phosphoranes **1** posent un problème quant à la nature exacte de l'acide titré. L'existence de l'équilibre (1) montre qu'il faut prendre en compte le phosphorane et le phosphite tautomère **1''**, ce dernier étant l'espèce la plus acide puisque l'équilibre lui est nettement favorable. Dans ces conditions, le pK_a trouvé sera une valeur apparente correspondant au mélange des deux acides. Toutefois, la coexistence de leurs deux bases conjuguées, phosphite et phosphoranure, à la neutralisation par la triéthylamine, montre que la force de leur acidité est du même ordre de grandeur. En ce qui concerne les hydroxyphosphoranes **3**, qui présentent d'une manière générale un équilibre ester phosphorique, hydroxyphosphorane,² nous avons limité notre étude aux composés entièrement substitués ainsi qu'à l'hydroxyphosphorane dimère préparé à partir de l'acide tartrique,¹⁹ et pour lesquels l'équilibre est entièrement déplacé dès la température ambiante, vers l'hydroxyphosphorane.²

Les courbes de neutralisation sont caractéristiques de monoacides. Les composés **3**, **4'** et **5'** sont des acides forts ($-2 < pK_a < -0,3$ dans le DMSO et $1,4 < pK_a < 2,5$ dans le DMF). Le composé **3** ($R = R' = CH_3$) se démarque de ses homologues avec des pK_a plus élevés: 1,7 (DMSO) et 4 (DMF) qui le situent plutôt dans le domaine des acides moyens. Cependant, il reste au moins aussi fort que l'acide diphénylphosphorique et plus fort que l'acide phénylphosphinique. Or ces acides ont un pK_a voisin de 1 en solution dans l'eau. Les composés **1** et surtout **2** sont nettement plus faibles (pK_a voisins de 4 pour les phosphoranes **1** et égal à 9 pour **2**). Ils sont, cependant, beaucoup plus dissociés dans le DMF que les acides carboxyliques ($pK_a = 11$ pour l'acide benzoïque²⁰).

Ces résultats appellent quelques commentaires:

—Les phosphoranes **1** et **2** sont nettement plus acides que les autres phosphoranes: nous ne disposons que d'une seule valeur de pK_a dans l'eau estimée pour un phosphorane monocyclique: $pK_a = 11,6$.²¹ Cependant, nous pouvons affirmer que l'acidité des autres phosphoranes connus doit être du même ordre de grandeur l'arrachement du proton P—H demandant, dans la plupart des cas essayés, l'utilisation de bases fortes.¹⁵

—Les faibles valeurs de pK_a des composés **3** paraissent aller à l'encontre des prévisions^{11b} ou de quelques mesures connues pour ce type de composés⁵ et qui leur attribuaient une acidité faible. En fait, les acides correspondant au degré maximum d'hydratation d'un anhydride donné (orthoacides) sont généralement plus faibles que les acides résultant d'une hydratation partielle.²² Les valeurs de pK_a trouvées pour les "orthoacides" **3**, plus basses que celles des acides phosphoriques

$(RO)_2P(=O)(OH)$, peuvent donc être considérées, à priori, comme anormales. Cependant, des facteurs structuraux peuvent bouleverser l'ordre logique de ces paramètres. Ainsi, l'acide tétrafluororthotellurique est un acide fort, alors que l'acide orthotellurique est faible.²³ L'exaltation de l'acidité est due à l'effet inductif des atomes de fluor. En ce qui concerne les composés **3**, un résultat aussi spectaculaire a été atteint grâce à la délocalisation dans les cycles dioxaphospholane, ayant pour origine la conjugaison des groupements carbonyle. Cet effet entraîne un appauvrissement de la densité électronique autour de l'atome de phosphore qui accroît considérablement la dissociation de la liaison $P-O-H$ et même $P-H$, dans les composés **1**. Le même phénomène explique le retour de la fonction acide carboxylique sur l'atome de phosphore dans le composé **4**, ou sur l'atome de bore dans les composés **5**.

Il est intéressant de remarquer que la forte acidité des composés **3** est confirmée par les paramètres structuraux du sel de triéthylammonium du composé **3** ($R = R' = Ph$): la longueur de la liaison $P-O^-$ exocyclique est significativement courte (1,47 Å), ce qui confirme son caractère marqué d'oxyanion.¹²

III. CONCLUSION

La détermination des pK_a des composés **1-5'** apporte des réponses aux problèmes que posait l'acidité de ces entités.

—Les phosphoranes **1** sont des acides de Brønsted relativement forts pour des combinaisons chimiques à liaison $P-H$. Cela doit entraîner comme corollaire que leur base conjuguée soit assez stable pour être identifiée, voire isolée, ce qui a été le cas pour **2**.¹⁴

—Les hydroxyphosphoranes **3**, esters de l'acide $P(OH)_3$, sont des acides fortement dissociés. Il conviendra d'en tenir compte lors de l'étude des réactions d'hydrolyse des esters phosphoriques d'αhydroxyacides ou d'acide énoypyruvique.

—Compte-tenu de leur structure, la forte acidité observée pour les composés **4'** et **5'** est logique. Cependant, nos résultats peuvent servir de base pour établir la structure exacte de composés homologues d'autres hétéroéléments: en effet, une forte acidité peut être considérée comme un critère valable pour attribuer à cet hétéroélément la coordinence maximale.

IV. PARTIE EXPERIMENTALE

Les mesures potentiométriques ont été effectuées dans le Laboratoire de Génie Chimique associé au CNRS No. 192, sous la responsabilité du Professeur Comtat. Les composés ont été titrés par une solution 10^{-2} M de NEt_3 dans le DMSO ou le DMF. Nous avons utilisé un pK_a mètre METROHM muni d'électrodes de référence ($Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ sat. pour le DMF, $Ag/AgCl/KCl$ sat. pour le DMSO).

Electrode indicatrice: solution de KCl saturée dans le solvant correspondant. L'échelle électrique, en millivolts, a été étalonnée en unités de pK_a en titrant l'acide picrique ($pK_a = -0,3$ (DMSO) et 1,2 (DMF))²⁰ et l'acide dichloroacétique ($pK_a = 5,9$ (DMSO) et 7,2 (DMF)).²⁰

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Koenig, A. Munoz, B. Garrigues et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **6**, 435 (1979).
2. A. Munoz, B. Garrigues et M. Koenig, *Tetrahedron*, **36**, 2467 (1980).
3. B. Garrigues, Doctorat-es-Sciences No. 920, Toulouse (1980).
4. L. Lamandé, D. Boyer, A. Munoz et M. Comtat, travail en cours.
5. I. Granoth et J. C. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 4618 (1979) et références incluses.
6. G. V. Rosenthaler et W. Storz, *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.*, **21**, 208 (1982).
7. R. Burgada, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **407**, (1975) et références incluses.
8. (a) M. Koenig, A. Munoz, D. Houalla et R. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 182 (1974); (b) M. Koenig, Doctorat-es-Sciences No. 886, Toulouse (1979).
9. K. J. Schray et S. J. Benkovic, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2522 (1971).
10. J. J. Steffens, I. J. Sievers et S. J. Benkovic, *Biochem.*, **14**, 2431 (1975).
11. (a) F. Westheimer, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 70 (1968); (b) R. Kluger, F. Covitz, E. Dennis, L. D. Williams et F. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6066 (1969).
12. (a) A. Dubourg, R. Roques, B. Garrigues, D. Boyer, A. Munoz et A. Klæbè, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **293II**, 757 (1981); (b) A. Dubourg, R. Roques, G. Germain, J. P. Declercq, B. Garrigues, D. Boyer, A. Munoz, A. Klæbè et M. Comtat, *J. Chem. Res.* (sous presse).
13. B. Garrigues, M. Koenig et A. Munoz, *Tetrahedron Letters*, 4205 (1979).
14. B. Garrigues et A. Munoz, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **293II**, 677 (1981).
15. (a) D. Hellwinkel, *Chem. Ber.*, **102**, 528 (1969); (b) P. Savignac, B. Richard, Y. Leroux et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.*, **93**, 331 (1975).
16. H. Steinberg, "Organoboron Chemistry," Interscience Publishers, J. Wiley and Sons (1964).
17. M. Bösen, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **53**, 1332 (1933) et références incluses.
18. W. G. Henderson, M. J. How, G. R. Kennedy et E. E. Mooney, *Carbohydrate Research*, **28**, 1 (1973).
19. A. Munoz, L. Lamandé, M. Koenig et R. Wolf, *Phosphorus and Sulfur*, **11**, 71 (1981).
20. B. G. Cox, Annual Reports of the Chem. Soc., 249 (1973) et références incluses.
21. M. Ross et J. C. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 1234 (1981).
22. F. Gallais, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 426 (1947).
23. W. Tötsch et F. Sladky, *Chem. Ber.*, **115**, 1019 (1982).